




High temperature-resistant wearproof sintered alloys

Patent number: DE2311091
Publication date: 1973-09-20
Inventor: NIIMI ITARU (JP); HASHIMOTO KAMETARA (JP);
USHITANI KENJI (JP); SERINO YOICHI (JP);
SUGANUMA TETSUYA (JP); TOYOTA AICHI (JP);
MITANI SEISHU (JP); IMANISHI KUNIZO (JP)
Applicant: TOYOTA MOTOR CO LTD
Classification:
- **International:** C22C33/02; C22C33/02; (IPC1-7): C22C39/08
- **european:** C22C33/02F; C22C33/02K; C22C33/02K2
Application number: DE19732311091 19730306
Priority number(s): JP19720022969 19720306

Also published as:

 US3863318 (A1)
 JP48090907 (A)
 GB1379004 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE2311091

Abstract of corresponding document: **US3863318**

This invention relates to iron base sintered alloys which excel in high temperature resistance and wear resistance and are especially suited for use in the valve seats of an internal combustion engine. These high temperature-resistant, wear resistant sintered alloys are characterized by the fact that they contain Fe as their main component, together with Mo 3-20%, C 0.5-1.5%, Co 3-25% and Pb 1-15% by weight; and that the Fe matrix has very hard particles, which contain intermediate phase epsilon, and Pb dispersed therein.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑤①

Int. Cl.:

C 22 c, 39/08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤②

Deutsche Kl.:

40 b, 39/08

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 311 091

Aktenzeichen: P 23 11 091.0-24

Anmeldetag: 6. März 1973

Offenlegungstag: 20. September 1973

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 6. März 1972

⑰

Land: Japan

⑱

Aktenzeichen: Sho 47-22969

⑤④

Bezeichnung: Bei hohen Temperaturen abriebfeste Sinterlegierung

⑥①

Zusatz zu: —

⑥②

Ausscheidung aus: —

⑦①

Anmelder: Toyota Jidosha Kogyo K. K., Toyota, Aichi (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG: Dreiss, U., Dr. jur. Dipl.-Ing., M. Sc., Patentanwalt, 7000 Stuttgart

⑦②

Als Erfinder benannt: Niimi, Itaru, Nagoya; Hashimoto, Kametara; Ushitani, Kenji;
Serino, Yoichi; Suganuma, Tetsuya; Toyota, Aichi;
Mitani, Seishu, Kyota; Imanishi, Kunizo, Nagoya (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2311091

PATENTANWALT Dr. jur. UWE DREISS
Diplom-Ingenieur, M. Sc.

7 STUTTGART 1

Alexanderstraße 88

Telefon (07 11) 24 68 29

Telegrammadresse UDEPAT

2311091

Anmelder: Toyota Jidosha Kogyo K.K.

Datum: 5.3.1973

Main Zeichen: Tt - 316

Amtl. Akt. 2.1

Bei hohen Temperaturen abriebfeste Sinterlegierung

Die Erfindung betrifft eine bei hohen Temperaturen
abriebfeste Sinterlegierung.

Eine derartige Sinterlegierung soll vorzugsweise für die Herstellung von Ventilsitzringen Verwendung finden. Als Materialien für derartige Zwecke hat man seither weitgehend spezielle Gußeisensorten oder hitzebeständigen Stahl verwendet. Diese Materialien eignen sich auch für diesen Zweck, sofern die Motoren, deren Teile aus einem solchen Material hergestellt werden, mit Treibstoffen betrieben werden, die Antiklopfmittel wie z.B. Tetraäthylenblei enthalten; sie sind jedoch nicht geeignet, wenn bleifreies Benzin verwendet wird. Das ist darauf zurückzuführen, daß verschiedene organische Bleiverbindungen, die dem Benzin als Antiklopfmittel beige-mischt sind, bei Verbrennung des Benzins Bleioxide bilden, die sich auf den Arbeitsflächen der Ventile und der Ventilsitzringe niederschlagen und dann deren Oberflächen schützen bzw. als Schmiermittel dienen oder die Aufschlagenergie der Ventile absorbieren und so Abrieb verhindern. Wird jedoch bleifreies Benzin verwendet, dann geht auch der abriebmindernde Effekt des als Verbrennungsrückstand zur Verfügung stehenden Bleis verloren und Ventilsitzringe oder ähnliche hohen mechanischen Beanspruchungen ausgesetzte Teile unterliegen

309838/0932

- 2 -

einem sehr starken Abrieb, der wiederum zu einer nur sehr schlechten Passung zwischen Ventile und Ventilsitz führt. Daraus wiederum ergibt sich ein Abfall in der Leistung eines solchen Motors und Betriebsstörungen, die den normalen Lauf beeinträchtigen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Material zu schaffen, das den Anforderungen, die hinsichtlich Temperaturbeständigkeit und Abriebfestigkeit an derartige Bauteile zu stellen sind, auch in Abwesenheit von Bleizusätzen zum Betriebsmittel gewachsen ist.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die Sinterlegierung aus 3-20(Gewichts-)% Molybdän, 0.5-1.5% Kohlenstoff, 3-25% Kobalt, 1-15% Blei und den Rest Eisen enthält, wobei eine (Mo + ϵ) oder eine (α + ϵ)-Phase, sowie das^{Blei} in die Eisenmatrix dispergiert sind.

Dadurch wird erreicht, daß die Eisenmatrix besonders harte Partikel enthält und in ihr das Blei dispergiert ist.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben. Es stellen dar:

Fig. 1 eine unter dem Mikroskop erstellte Fotografie der Oberfläche einer Sinterlegierung nach einem Ausführungsbeispiel;

Fig. 2 eine unter dem Mikroskop erstellte Fotografie der Oberfläche einer Vergleichslegierung;

Fig. 3 die schematische Darstellung des Gefüges der Sinterlegierung nach dem Ausführungsbeispiel.

Die anhand der Ausführungsbeispiele beschriebenen Sinterlegierungen eignen sich besonders als Material für Ventilsitz-

ringe und sichern eine gute Leistung eines Motors auch bei Verbrennung von bleifreiem Benzin, leichtem Öl oder flüssigem Propangas, das von vorne herein von organischem Blei frei ist. Das Material eignet sich ferner für Lager und gleitende Teile, die unter Hochtemperaturbedingungen eingesetzt werden. Das folgt daraus, daß in der relativ weichen Eisenmatrix bestimmte Phasen von Fe und Mo mit einer Partikelgröße von einigen $10\ \mu$ und einer Härte von Hv. 600-1300 sowie Pb dispergiert ist.

Modifiziert man die oben angegebene Zusammensetzung der Sinterlegierung dahingehend, daß man ferner Nickel mit einem Anteil von 1-15% oder Chrom mit einem Anteil von 3-25% oder sowohl Nickel als auch Chrom mit einem Gesamtanteil von 2-30% zu- setzt (alle Angaben in Gewichtsprozenten), dann kann man die Wärmebeständigkeit und die Abriebfestigkeit noch weiter steigern.

Zur Herstellung derartiger Sinterlegierungen ist neben der Auswahl der Bestandteile auch die Dauer und die Temperatur beim Sintern zu beachten. Vorzugsweise findet bei der Herstellung der auf Fe-Basis hergestellten gesinterten Legierung, die einen beachtlichen Anteil von Mo und Co enthalten, bei einer Temperatur von 1300°C über vergleichsweise lange Zeiträume statt; sie ermöglichen, daß die Atome der Legierung in ausreichendem Ausmaß in das Fe diffundieren können.

Selbst wenn der Legierung eine beachtliche Menge von Mo beigemischt ist, kann man den Sintervorgang jedoch in einem Temperaturbereich von 1130°C und 1180°C auch innerhalb relativ kurzer Zeit, also z.B. in einem Zeitraum zwischen 25 und 45 Minuten durchführen und dabei eine bestimmte Diffusion des Mo und Cr in die Fe-Matrix, sowie eine bestimmte Diffusion von Fe in das Mo-Pulver erreichen. Wichtig ist, daß der Mo-Gehalt in der Fe-Matrix weniger als 3%, die Mo-Konzentration

im Mo-Pulver zwischen 40 und 80% beträgt und daß die Härte der Legierung Hv (10) 600 bis 1300 ist.

Fig. 1 zeigt eine mikroskopische Aufnahme einer Probe, die unter den oben angegebenen Bedingungen erstellt wurde. Darin sind die in Partikelform verstreuten Mo-Phasen klar zu erkennen. Fig. 2 zeigt eine weitere mikroskopische Aufnahme für eine Probe deren Zusammensetzung mit der des Ausführungsbeispiels Nr. 4 (siehe nachfolgende Tabelle) identisch ist und die eine Stunde lang bei einer Temperatur von 1300°C gesintert wurde, Mo-Phasen sind jedoch nicht wie in Fig. 1 ersichtlich und die ϵ -Phasen haben sich signifikant an den Korngrenzen niedergeschlagen. Bei einer solchen Struktur wird die Legierung selbst brüchig und eine Verbesserung der Abriebfestigkeit kann man wegen der Gefahr eines Abbröckelns der an den Korngrenzen niedergeschlagenen Phasen von eben diesen Korngrenzen nicht erreichen. Bei der in Fig. 2 dargestellten Probe beträgt der Abrieb unter diesen Umständen 5.74 mm.

Fig. 3 ist eine Darstellung des Gefüges, auf dessen Eigenheiten die hohe Abriebfestigkeit bei hohen Temperaturen beruht. 1 ist die auf Fe-Basis aufgebaute Matrix, 2 sind die harten Mo-Partikel und 3 das Blei. Bei Beginn der Benutzung der Sinterlegierung werden zunächst die vergleichsweise weichen Oberflächen der auf Fe-Basis aufgebauten Matrix abgerieben. Die harten Mo-Partikel bilden jedoch ($\alpha + \epsilon$) oder (Mo + ϵ)-Phasen, die bei hohen Temperaturen stabil und hochgradig abriebfest sind. Durch diesen teilweisen Abriebvorgang bilden sich großstückige und löchrige Oberflächen. Das bei hohen Temperaturen schmelzende Blei wandert in diese löchrigen Bereiche, bildet dort Bleioxyd und haftet dann an diesen Stellen an der Oberfläche an.

Die auf diese Weise wirkenden Sinterlegierungen zeigen eine überlegene Abriebfestigkeit bei hohen Temperaturen; sie geht auf die Abriebfestigkeit der harten Mo-Partikel selbst zurück; gleichzeitig ist aber die Schmierfähigkeit des Bleioxyds gegeben, das sich an den löchrigen Vertiefungen während des Betriebs anlagert.

Im folgenden werden die Zusammensetzungen und die Herstellung von Ausführungsbeispielen angegeben.

Grundsätzlich wurde bei allen Ausführungsbeispielen wie folgt vorgegangen. Es wurde reduziertes Fe-Pulver mit einer Siebfeinheit von weniger als 100 mesh (weniger als 147μ), reduziertes Co-Pulver mit einer Siebfeinheit von weniger als 200 mesh (weniger als 74μ), Nickel-Carbonylpulver mit einer Korngröße von durchschnittlich 3μ , gestoßenes Cr-Pulver mit einer Siebfeinheit von weniger als 200 mesh, flockiges Graphit-Pulver und gestoßenes Pb-Pulver mit einer Siebfeinheit von weniger als 100 mesh benutzt. Für die Proben Nr. 1, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 wurden Legierungen verwendet, die einen Anteil von 63% an gestoßenem Fe-Mo-Legierungspulver mit weniger als 200 mesh Siebfeinheit und den Rest Mo-Pulver enthielten. Für die Proben 2 und 3 wurde reduziertes Mo-Pulver mit einer Korngröße von 3-6 verwendet und so gemischt, daß die Zusammensetzungen nach Tabelle 1 entstanden. Für den Mischvorgang wurde ein Pulvermischgerät vom V-Typ verwendet. Als Schmiermittel wurde jeder Probe 0.5 % Zinkstearat beigegeben.

Jede der Proben wurde nach Erstellung der Mischung auf eine Dichte von 6.8 g/cm^2 in einer hydraulischen Presse gepreßt und geformt. Die Proben 1-5 wurden in einer zersetzten Ammoniumgas-Atmosphäre, die Proben 6-9 wegen des Cr-Gehalts zur Vermeidung einer Oxydation in einem Vakuum von mehr als 10^{-3} mmHg gesintert.

Die Sintertemperatur lag jeweils im Bereich von 1130°C bis 1180°C ; dabei wurde die Diffusion von Mo in die Fe-Matrix auf weniger als 3% begrenzt.

Die Probe Nr. 3 wurde gewonnen, indem man das Pb-Pulver und die anderen Bestandteile zur gleichen Zeit zusammengegeben und gemischt hat. Die anderen Proben wurden gewonnen, indem die Grundsubstanz 30 Minuten lang bei 900°C in der zersetzten Ammoniumgas-Atmosphäre erhitzt und nach dem Sintern einer Tränkung mit Pb unterworfen wurden.

In der nachfolgenden Tabelle ist der Abrieb als Abnahme in mm der Höhe einer quadratischen Probe angegeben, die auf einem Gußeisenstück angebracht war. Es handelt sich dabei um die Werte nach 100 Stunden Test in einem Prüfgerät, in dem die Proben jeweils mit 10 Upm und bei einer Temperatur von $500-550^{\circ}\text{C}$ rotieren und dabei pro Minute 2500 Stößen ausgesetzt werden, welche jeweils über einen Anschlag aus hitzebeständigem Stahl einen Kontaktdruck von 30 kg/cm^2 ausüben (Sliding High-Cycle Impact Test).

T A B E L L E

7

2311091

Probe Nr.	Chemische Zusammen- setzung Gewichts-%	Härte		Zug- festig- keit (600°C) Kg./mm	Abrieb mm
		Raumtempe- ratur Hv(10)	600°C Hv(5)		
Beispiel 1	(Fe-10% Mo-10% Co -1.2%C) -12%Pb	240	180	29	0.73
Beispiel 2	(Fe-3%Mo-3%Co-0.5%C) -15%Pb	150	120	13	0.61
Beispiel 3	Fe-20%Mo-25%Co-1.5%C -1%Pb	250	180	21	0.67
Beispiel 4	(Fe-10%Mo-10%Co -1%Ni-1.2%C) -12%Pb	290	185	23	0.64
Beispiel 5	(Fe-10%Mo-10%Co -15%Ni-1.2%C) - 12%Pb	340	220	37	0.51
Beispiel 6	(Fe-10%Mo-10%Co-3%Cr -1.2%C) -12%Pb	280	210	30	0.62
Beispiel 7	(Fe-10%Mo-10%Co 35%Cr-1.2%C) -12%Pb	320	230	46	0.48
Beispiel 8	(Fe-10%Mo-10%Co-1%Ni -1%Cr-1.2%C) -12%Pb	300	205	28	0.60
Beispiel 9	(Fe-10%Mo-10%Co-5%Ni -25%Cr-1.2%C) -12%Pb	330	240	54	0.46
Vergleichs- probe 1 (Gußeisen)	Fe-3.5%C-25%Si-1%Mn 0.5%P-0.5%Cr-0.5%Mo -0.1%V	280	220	30	7.42
Vergleichs- probe 2 (Hitzebe- ständiger Stahl)	Fe-0.4%C-2%Si-15%Cr 15%Ni-2%W-0.5%Mn	300	260	45	6.88

309838/0932

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist der Abrieb bei den Ausführungsbeispielen der Sinterlegierung erheblich geringer als bei den herkömmlichen Materialien für Ventilsitzringe, also z.B. bei Gußeisen oder hitzebeständigem Stahl. Wenn notwendig, kann die Hochtemperaturfestigkeit ferner durch Beigaben von Ni und Cr erhöht werden.

Im folgenden werden die Wirkungen der einzelnen Komponenten und die Gründe für die Bereichsauswahl in der Zusammensetzung der Sinterlegierung angegeben.

Bei den angegebenen Sinterlegierungen dringt der Kohlenstoff in das Eisen in Form einer festen Lösung ein und bildet Perlit. Er führt zu einer Erhöhung der Härte und der Abriebfestigkeit und verbessert auch die mechanischen Eigenschaften. Kombiniert mit Mo bildet der Kohlenstoff Karbide der Art Mo_2C oder MoC . Dadurch wird die Abriebfestigkeit ebenfalls erhöht. Ist der Kohlenstoffgehalt jedoch geringer als 0.5%, dann ist diese Wirkung noch unbefriedigend; ist er höher als 1.5%, dann schlagen sich die Karbide und ferner Zementit so übermäßig nieder, daß die Bearbeitbarkeit der Legierung beeinträchtigt wird. Daher sollte sich der Kohlenstoffgehalt innerhalb der Grenzen von 0.5-1.5% bewegen.

Sowohl Molybdän als auch Blei sind wichtig für die beschriebene Sinterlegierung. Das Mo ist nicht gleichmäßig in die Fe-Matrix diffundiert; es ist vielmehr in Form von Körnern mit einer Größe von mehreren 10μ verteilt. Durch Steuerung der Diffusion des Fe in das Mo wird erreicht, daß das Mo in seiner ($\alpha + \epsilon$) oder ($\text{Mo} + \epsilon$)-Phase vorhanden ist. Dadurch ergibt sich eine Härte von Hv 600-1300.

Die ($\text{Mo} + \epsilon$) oder ($\alpha + \epsilon$)-Phase behält ihre Härte selbst bei 600°C und hat bei diesen hohen Temperaturen eine hohe Abriebfestigkeit.

Ist der Mo-Gehalt kleiner als 3%, dann ist die Zahl der Partikel mit der ($\alpha + \epsilon$) oder der (Mo + ϵ)-Phase zu klein und damit auch die Abriebfestigkeit unzureichend. Ein Mo-Gehalt von mehr als 3% ist daher erstrebenswert. Auf der anderen Seite ist ein Mo-Gehalt von mehr als 20% nicht so wirkungsvoll für die Erhöhung der Abriebfestigkeit wie man es an sich erwarten würde. Es ergibt sich im Gegenteil sogar eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Daher sollte der Mo-Gehalt im Bereich zwischen 3 und 20% liegen.

Mo in teilweiser fester Lösung im Fe hat die Wirkung der Erhöhung seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Weichenwerden durch einen Anlaßvorgang bei hohen Temperaturen und verbessert die Stoßfestigkeit. Ferner ergibt sich, daß das niedergeschlagene oder quasi-niedergeschlagene Mo, das bei hohen Temperaturen Mo-Oxyde bildet, eine Verbesserung der Abriebfestigkeit durch Verringerung des Reibungskoeffizienten mit sich bringt.

Das Mo kann entweder als Mo-Pulver oder als Pulver einer Fe-Mo-Legierung verwendet werden.

Das Co wird ebenfalls den Sinterlegierungen beigegeben. Als vollkommene feste Lösung im Eisen verhindert es das Wachstum der Ferrit-Kristall-Körner und daher einen Abfall der Härte bei hohen Temperaturen; die Wirkung tritt mit zunehmendem Co-Gehalt ein; ferner werden die mechanischen Eigenschaften verbessert. Dieser Effekt führt, wenn er mit einer Verstärkung der Bindung zwischen der Fe-Matrix und dem Mo-Körnern gekoppelt ist, zur Erhöhung der Abriebfestigkeit bei hohen Temperaturen. Die Wirkung, die dem Co in Form einer festen Lösung bei der Härtung des Ferrits zukommt, ist jedoch gering, da sie nicht zu einer beachtlichen Zunahme der Härte der Legierung bei Raumtemperatur führt. Co hat den Vorteil,

daß es die Bearbeitbarkeit des Materials nicht im gleichen Maße negativ beeinflusst, wie es die Hitzebeständigkeit verbessert. Dieser Vorteil wirkt sich jedoch in der Praxis bei einem Co-Gehalt von weniger als 5% noch nicht aus. Andererseits ist dieser Vorteil bei einem Co-Gehalt von mehr als 25% nicht mehr so groß, wie man das an und für sich aufgrund der Zunahme erwarten müßte. Außerdem bildet sich bei einem Gehalt von 36-69% teilweise eine Super-Gitterstruktur, die zu einer Versprödung der Legierung führt. Aus diesem Grunde sollte der Co-Gehalt im Bereich zwischen 5 und 25% liegen.

Während des praktischen Einsatzes der Legierung schlägt sich Blei auf der Oberfläche der Legierung als dünner Film nieder und bildet so Bleioxyd, das als Schmiermittel dient und damit ebenfalls zur Erhöhung der Abriebfestigkeit beiträgt. Die bedeutsame Zunahme in der Abriebfestigkeit bei hohen Temperaturen bei den angegebenen Sinterlegierungen beruht auf dem kombinierten Effekt der Schmierwirkung des Pb, der Erhöhung der Abriebfestigkeit durch das Mo der Erhöhung der Hitzebeständigkeit durch das Co. Das Pb erhöht außerdem die maschinelle Bearbeitbarkeit erheblich. Dieser Effekt ist jedoch bei einem Blei-Gehalt von weniger als 1% sehr gering; auf der anderen Seite zeigt sich, daß bei einem Gehalt von mehr als 15% die Hochtemperaturfestigkeit der Legierung nicht mehr zufriedenstellend ist. Daher sollte der Gehalt zwischen 1 und 15% liegen.

Gemäß der Erfindung wird also durch eine adäquate Kombination der Elemente Fe, Mo, Co, C und Pb und eine wirksame Ausnützung der durch sie teilweise bzw. in Kombination erzielten Erhöhung der Abriebfestigkeit, der Hitzebeständigkeit und der Schmierwirkung auch bei hohen Temperaturen eine Erhöhung der Abriebfestigkeit als Gesamtwirkung erzielt. Hitzebeständigkeit

und Abriebfestigkeit können noch weiter erhöht werden, wenn Ni und Cr entweder einzeln oder in Kombination zugegeben werden, ohne^{daß} dabei die oben bereits beschriebenen Wirkungen preisgegeben werden müssen.

Zusätzliche Beigabe von Ni, das, wie das Co, in jedem Verhältnis mit dem Fe eine feste Lösung eingehen kann, erhöht die Härte und die Zähigkeit der Legierung; wird Ni in großen Mengen zugegeben, trägt es auch zur Erhöhung der Hitzebeständigkeit bei.

Das Mo kann mit dem Ni eine bis zu 20% Mo enthaltende feste Lösung eingehen, die selbst bei Raumtemperatur die Bindung zwischen der Fe-Matrix und dem Mo und damit die Abriebfestigkeit der Sinterlegierung erhöht. Diese Wirkung ist jedoch bei einem Ni-Gehalt von weniger als 1% gering. Vom Standpunkt der Abriebfestigkeit genügt ein Gehalt von 5%; er kann jedoch je nach dem gewünschten Grad der Hitzebeständigkeit erhöht werden. Bei über 15% ergibt sich jedoch keine bedeutende Zunahme der Hitzebeständigkeit mehr, so daß man den Ni-Gehalt auf normaler Weise auf einen Bereich zwischen 1 und 15% begrenzt.

Bei der Bestimmung des Cr-Gehaltes ist von folgendem auszugehen: Dieses Element erhöht als feste Lösung im Eisen dessen Festigkeit und Zähigkeit; seine Koexistenz mit Fe_3C bildet Karbide, z.B. $(\text{Fe}_3\text{C})_{18}$, Cr_4C , $(\text{Fe}_3\text{C})_9$, Cr_4C und $\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{CrC}$, die ihrerseits wieder die Härte und die Abriebfestigkeit der Sinterlegierung erhöhen. Das Cr bewirkt ferner eine Minimalisierung der Verschlechterung des Materials infolge eines Temperaturanstiegs und erhöht somit die Hitzebeständigkeit. Bei weniger als 3% ist dieser Effekt jedoch nicht besonders groß; bei mehr als 25% ist dieser Effekt geringer, als man es aufgrund der Zunahme des Gehaltes an sich erwarten würde; es tritt

vielmehr eine Versprödung des Materials ein. Daher liegt der Gehalt vorzugsweise bei weniger als 25%.

Wenn sowohl Ni und Cr beigelegt werden, dann ist der Bereich ihres gemeinsamen Anteils 2-30%. Wenn Ni oder Cr allein beigelegt werden, dann wird die Wirkung einer gleichzeitigen Zugabe beider Elemente noch nicht in vollem Umfange auftreten, wenn nicht der Gehalt jeder Komponente mindestens 0.5% beträgt.

Bei den Sinterlegierungen gemäß vorliegender Erfindung sind Körner mit der Größe von einigen 10 μ der (Mo + C)-Phase mit einer Härte von Hv 600-1300, die selbst bei hohen Temperaturen stabil ist, gleichmäßig in der Matrix der hitzebeständigen Sinterlegierung des relativ weichen Fe-Co-C-Systems dispergiert und erhöhen so die Abriebfestigkeit. Das Pb wird beigegeben, um die Schmierwirkung zu erhöhen.

Sinterlegierungen der beschriebenen Art eignen sich ganz besonders als Material für Ventilsitzringe bei Verbrennungsmotoren, in denen ein Treibstoff verbrannt wird, der keine Antiklopfmittel enthält, also beispielsweise nicht-verbleite Benzine, verflüssigtes Propangas oder leichtes Öl; das Material ist jedoch gleichermaßen verwendbar für Lager, die ohne Schmierung und bei hohen Temperaturen betrieben werden, wie z.B. Lager in Warmwalzen.

Patentansprüche:

309838/0932

13

Toyota Jidosha Kogyo K.K.

Datum: 5.3.1973

Mein Zeichen: Tt - 316

Amtl. Akt. Z.

Patentansprüche

- 1) Bei hohen Temperaturen abriebfeste Sinterlegierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3-20(Gewichts-%) Molybdän, 0.5-1.5% Kohlenstoff, 3-25% Kobalt, 1-15% Blei und den Rest Eisen enthält, wobei eine (Mo + ξ) oder die (α + ξ)-Phase, sowie das Blei in die Eisenmatrix dispergiert sind.
- 2) Bei hohen Temperaturen abriebfeste Sinterlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterlegierung ferner Nickel mit einem Anteil von 1-15% enthält.
- 3) Bei hohen Temperaturen abriebfeste Sinterlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung ferner Chrom mit einem Gehalt von 3-25% enthält.
- 4) Bei hohen Temperaturen abriebfeste Sinterlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterlegierung ferner Nickel und Chrom mit einem Gesamtanteil 2-30% enthält.
- 5) Bei hohen Temperaturen abriebfeste Sinterlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der (Mo + ξ) oder (α + ξ)-Phase einige 10 μ beträgt.

- 6) Bei hohen Temperaturen abriebfeste Sinterlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eines oder mehrere der Karbide $(Fe_3C)_{18}$, Cr_4C , $(Fe_3C)_9$ und $Fe_3C.CrC$ enthält.
- 7) Bei hohen Temperaturen abriebfeste Sinterlegierung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet daß der in die Fe-Matrix diffundierte Anteil des Molybdän weniger als 3% beträgt.

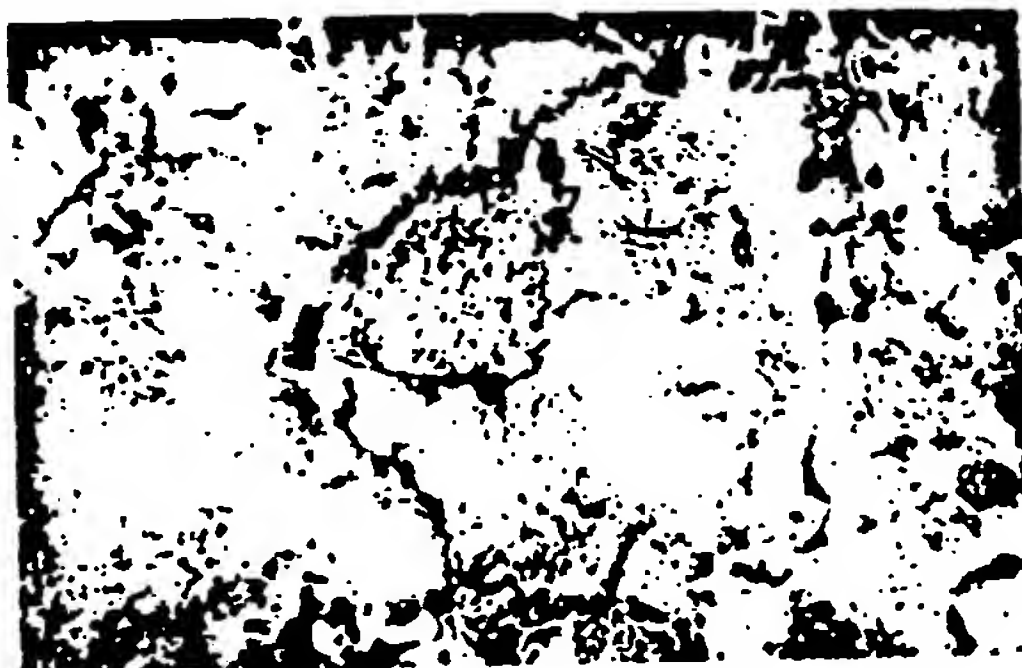


Fig.1

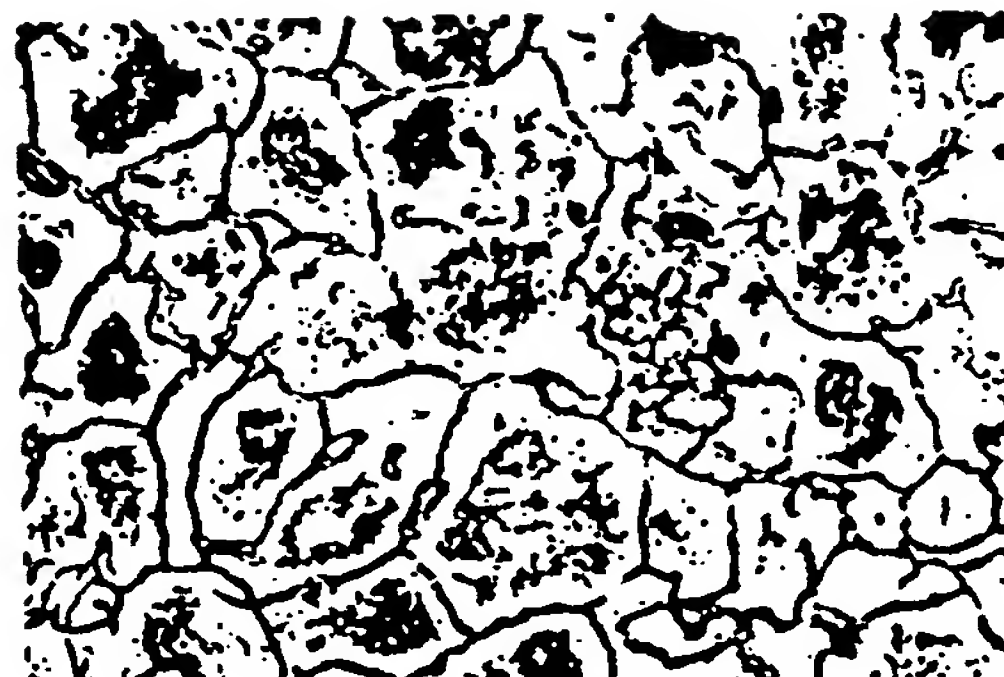


Fig.2

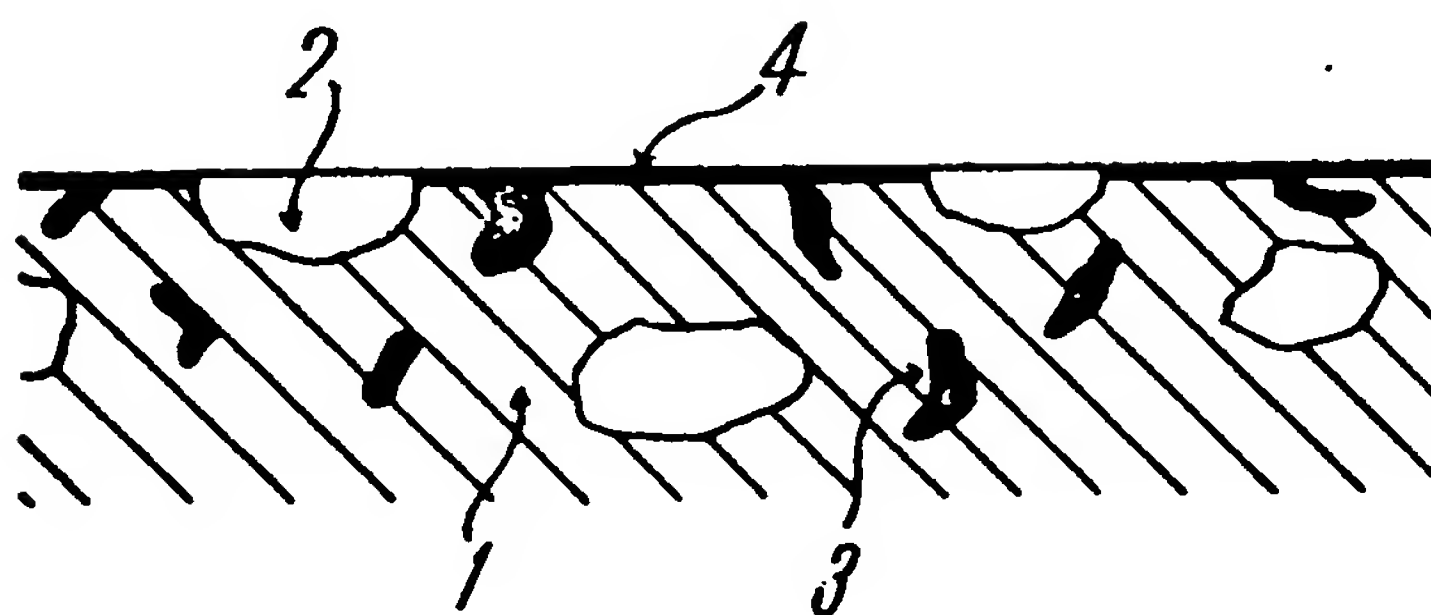


Fig.3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.